

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-077167

(43)Date of publication of application : 14.03.2000

(51)Int.Cl.

H05B 3/14

H05B 3/03

H05B 3/20

(21)Application number : 10-244304

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 31.08.1998

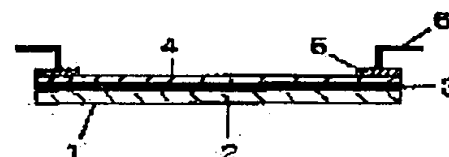
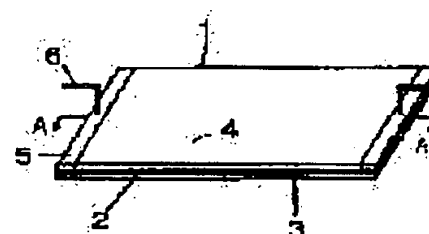
(72)Inventor : ONO KOJI

(54) PLANAR HEATING ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a durable heating element maintaining high performance in a specific temperature range, by making up a heating resistance element out of a conductive constituent of spherical, flaky, or whisker-shaped graphite and an insulating constituent of polyimide, and adapting the graphite to have a specific degree of graphitization calculated by the Mering-Maier formula.

SOLUTION: An insulating layer 3 coated with a varnish-like polyimide resin is provided on a metallic substrate 2, a heating resistance element 4 is formed by baking and fixing conductive paste made by mixing a conductive constituent of graphite with an insulating constituent of the varnish-like polyimide resin onto the insulating layer 3, and an electrode metal part 6 is attached to each electrode part 5. When the degree of graphitization calculated by the Mering-Maier formula is 35% or more, high performance is maintained in a range from room temperature to 250° C. Preferably, the graphite comprises a constituent having a degree of graphitization of 35 to 94% calculated from the Mering-Maier formula and a constituent having that of 95% or more, and the volume ratio of the two is 0:100 to 80:20.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2000-77167

(P 2000-77167 A)

(43) 公開日 平成12年3月14日(2000. 3. 14)

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テ-マ-ト (参考)
H 0 5 B	3/14	H 0 5 B	3/14
	3/03		3/03
	3/20		3/20
	3 3 0		3 3 0

審査請求 未請求 請求項の数 5

O L

(全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-244304

(22) 出願日 平成10年8月31日(1998. 8. 31)

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田烏羽殿町6番地

(72) 発明者 小野 浩司

鹿児島県国分市山下町1番1号 京セラ株式会社国分工場内

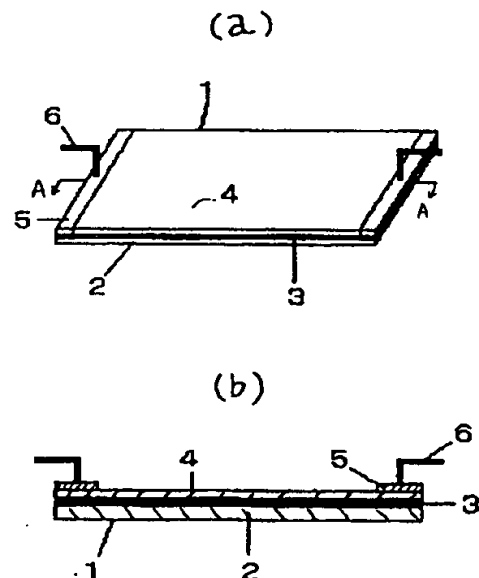
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 面状発熱体

(57) 【要約】

【課題】 金属基体 2 上に、絶縁層 3 を介して、炭素系材料と絶縁材の混合物からなる発熱抵抗体 4 を形成した面状発熱体 1 において、大気中処理においても炭素系材料の劣化が無く、発熱抵抗体 4 を安定に形成する。

【解決手段】 前記発熱抵抗体 4 が、球状、鱗片形状、及びウイスキー形状のいずれかの黒鉛から成る導電成分と、ポリイミドから成る絶縁成分から構成され、上記黒鉛が、Mering-Maler 式から算出される黒鉛化度が 35% 以上であることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】金属基体上に、絶縁層を介して、発熱抵抗体を形成して成る面状発熱体において、前記絶縁層がポリイミドから成り、前記発熱抵抗体が、球状、鱗片形状、及びウイスキー形状のいずれかの黒鉛から成る導電成分と、ポリイミドの絶縁成分から構成され、上記黒鉛が、Mering-Maier式から算出される黒鉛化度が35%以上であることを特徴とする面状発熱体。

【請求項2】前記黒鉛が、Mering-Maier式から算出される黒鉛化度が35~94%である成分と94%以上の黒鉛化度を有する成分から成り、両者の体積比が0:100~80:20であることを特徴とする請求項1記載の面状発熱体。

【請求項3】前記絶縁層として使用するポリイミドが、60℃、湿度95%の高温高湿下における吸水率が4%以下であることを特徴とする請求項1記載の面状発熱体。

【請求項4】前記発熱抵抗体の抵抗温度係数が、1000ppm/℃(25~300℃)以上であることを特徴とする請求項1乃至2記載の面状発熱体。

【請求項5】60℃、湿度95%の高温高湿下における吸湿量が4%以下であるポリイミドと、Mering-Maier式から算出される黒鉛化度が35%以上である球状、鱗片状およびウイスキー形状のいずれかよりなる黒鉛とを、体積比率が40:60~80:20の範囲で混合してなる導電性ペーストを用い、該導電性ペーストを上記発熱抵抗体の端部に塗布し焼き付けて電極部を形成したことを特徴とする請求項1乃至4記載の面状発熱体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、面状発熱体に関し、特に発熱抵抗体の導電成分に黒鉛材料を、また絶縁マトリクスにポリイミドを利用したものに関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、導電性粉末、例えばカーボンブラック、球状炭素、黒鉛、酸化物等の粉末と合成樹脂バインダーとを混合した導電性発熱組成物を用いた面状発熱体は周知である。かかる発熱体の具体例として、カーボンブラックとポリイミドからなる発熱体(特開昭51-99340号)、あるいは食品関係の成型用ローラ、プラスチックの圧延成型用ローラ、電子写真装置の粉末定着用ローラとしてカーボンブラックとフッ素系樹脂からなる発熱体(特公昭62-45992号)を、絶縁層を介して金属円筒上に焼き付けたものや、融雪用パネルヒータとして粉末、繊維、ウイスキー状炭素材をアルキレンオキシドを単位構造とする合成樹脂(PEG等)に分散させたもの(特公平4-29197号)等が報告されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】これら従来の面状発熱体の中で、特に炭素系材料を導電成分に用いたものは、炭素系材料の表面活性が低いことに起因して、低温での樹脂マトリクスとの反応性は極めて低いという利点がある。

【0004】しかしながら、ここで、黒鉛の単結晶を黒鉛化度100%と考えたとき、上記導電材をなす炭素材料の相対的な黒鉛化度は低いものであった。そのため、相対的な黒鉛化度が低い不定形炭素は、高温で容易に酸化されることに起因し、例えば、樹脂の焼き付け工程で炭酸ガスによる樹脂層の膨れ、ピンホールという不具合が発生するという第一の問題点があった。

【0005】さらに、炭素系材料の黒鉛化度が低い場合、抵抗の温度係数が負になるNTCR特性を示すが、このような面状発熱体を任意の温度に設定しようとすると、温度が上昇、下降を繰り返しながら昇温するため、通電初期の面状発熱体の温度分布が悪くなるという第二の問題点があった。

【0006】一方、面状発熱体の絶縁材料に関して、金属基板等の発熱抵抗体の支持体に設ける絶縁層、あるいは発熱抵抗体の絶縁マトリクス材料として知られているポリイミドは、電気器具等の絶縁材料として、耐熱性については約250℃までは安定に使用可能であり、一般的な絶縁樹脂材料の中でも最も高温下にて使用可能な材料である。

【0007】ところが、該樹脂材料は比較的吸水性が高く、そのため、面状発熱体を高温下にて放置するような場合、吸水量によっては、該発熱体を通電発熱させた時に吸水水分が一気に気化し、膨れ、絶縁破壊を生じ、電流のリーク、焼損、その他の重大な事故が生じる恐れを有するという第三の問題点があった。

【0008】さらに、面状発熱体の電極部を構成する際、該ポリイミド樹脂を絶縁マトリクスに選択すると、ポリイミドはAu、Alを除くAg、Cu、Ni等の殆どの金属成分、及びSnO₂-Sb₂O₃固溶体あるいはZnO等の半導体酸化物に対し分解され易いため、導電成分として上記金属あるいは金属酸化物を選択すると、電極部の耐久性が著しく損なわれるという第四の問題点があった。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記事情に鑑みて鋭意研究に努めた結果、第一の問題点に関しては、炭素系材料の黒鉛化度を高くするほど耐酸化性が向上することにより、面状発熱体の製造歩留まりおよび通電耐久性が向上可能であることを見いだした。

【0010】さらに、第二の問題点に関しては、黒鉛の抵抗の温度係数は、黒鉛化温度として約2800~2900℃を境に、負から正に逆転する、すなわち半導体性から金属性に変化する点、および発熱抵抗体の導電構造

は、隣接する黒鉛粒子間における電子のトンネル効果で成立するという点の二つの見地から、発熱抵抗体における半導体性および金属性の二種の黒鉛量を適度に制御することにより、通電初期の面状発熱体の温度分布を改善するための抵抗の温度係数が任意に設定可能なことを見いだした。

【0011】また、第三の問題点に関しては、ポリイミドの平衡吸着水分量が低いほど、面状発熱体の耐久性能が向上するという事を見いだした。さらに、第四の問題点に関しては、該ポリイミド樹脂と上記黒鉛材料から 280℃の高温でも高耐久性を有する電極部用ペーストが成立可能なことを発見した。

【0012】本発明は上記知見により完成されたものであり、その目的は直流及び交流のいずれの印加電圧を使用しても、室温から絶縁材料であるポリイミドの法的な使用温度上限である250℃までの温度範囲に対し、高い性能を安定的に維持し、十分な耐久性を有する面状発熱体を提供することにある。

【0013】即ち、本発明は、金属基板上に、絶縁層を介して発熱抵抗体を形成して成る面状発熱体において、前記絶縁層がポリイミドから成り、前記発熱抵抗体が、球状、鱗片形状及びウイスカー形状のいずれかの形状を有する黒鉛からなる導電成分と、ポリイミドから成る絶縁成分から構成され、上記黒鉛がMering-Maier式から算出される黒鉛化度が35%以上であることを特徴とするものである。

【0014】特に前記黒鉛は、Mering-Maier式から算出される黒鉛化度が35～94%である成分と、94%以上の黒鉛化度を有する成分の二種類からなり、両者の体積比が0:100～80:20であることが望ましい。

【0015】また、前記絶縁層として使用するポリイミドは、60℃、湿度95%の高温高湿下における吸水量が4%以下であることが望ましい。

【0016】さらに、前記発熱抵抗体の抵抗温度係数が、1000ppm/℃(25～300℃)以上であることが、面状発熱体の昇温速度に関し、特に好ましい。

【0017】また、電極部を構成する導電性ペーストは、絶縁成分が、60℃、湿度95%の高温高湿下における吸湿度が4%以下であるポリイミドからなり、導電成分がMering-Maier式から算出される黒鉛化度が35%以上である球状、鱗片状およびウイスカー形状のいずれかの形状の黒鉛から成り、この黒鉛からなる導電成分と絶縁成分であるポリイミドの固形分との体積比が40:60～80:20であることを特徴とする。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態を図によって説明する。

【0019】図1に示す面状発熱体1は、平面状のもの

であり、A1及びその他の金属基板材料(Cu、Fe、SUS材等)から成る金属基体2の表面上に、ポリイミド樹脂から成る絶縁層3を設け、さらに該絶縁層3上に、黒鉛の導電成分とポリイミド樹脂とから成る発熱抵抗体4を形成している。使用環境によっては人体の接触等による感電の恐れがある場合、発熱抵抗体4の表面にポリイミドによる絶縁保護層を設けても良い。

【0020】一方、前記発熱抵抗体4上の両端部に詳細を後述する導電性ペーストを塗布して電極部5、5を形成し、各電極部5に、ワイヤー形状の電極金具6を接合してある。なお、電極金具はポリイミドに対し不活性な金属であるA1を用いた。また、電極金具の形状には制約はなく、目的に応じた任意の形状で良い。

【0021】そして、この電極金具6を介して発熱抵抗体4に通電し、発熱させることができ、平面状のヒータとして使用することができる。

【0022】次に、本発明の他の実施形態として、図2に示すように、円柱状の面状発熱体とすることもできる。この場合、円柱状の金属基体2の外周面に絶縁層3と発熱抵抗体4を形成し、その両端に電極部5を備えて、電極金具6を接合してある。

【0023】あるいは、さらに他の実施形態として、図3に示すように、円筒状の金属基体2の内周面に絶縁層3と発熱抵抗体4を形成し、内周面の両端に電極部5を形成して円柱状の電極金具6を接合することもできる。

【0024】これらの、図2、3に示す円柱または円筒形状の面状発熱体1は、例えば定着用ヒートロータ等として好適に使用することができる。

【0025】以下、本発明の実施形態で前述の問題点を解消できる理由を詳述する。

【0026】第一の問題点に関しては、発熱抵抗体3中に混入する黒鉛として黒鉛化度35%以上のものを用いることによって解決できる。ここで、黒鉛化度とは、黒鉛の単結晶を100%としたときの相対的な値であり、下記のMering-Maier式で与えられる。

$$\text{【0027】黒鉛化度(\%)} = (0.344 - d002) / (0.344 - 0.3354) \times 100$$

なお、式中のd002はX線回折法により測定した、グラフアイトのミラー指数表示における(002)面の面間距離(nm)である。

【0028】ここで、上記黒鉛化度が35%未満であると、大気中での発熱抵抗体4の焼き付け処理時に、不定形炭素分の炭酸ガス化が連続的に生じ、発熱抵抗体4の膨張によるクラック、さらに無数のピンホール等の不具合が生じる。これに対し、黒鉛化度が35%以上であると、大気中処理においても炭素系材料の劣化が無く、発熱抵抗体4が安定に形成可能である。

【0029】また、本発明における発熱抵抗体4の抵抗調整の方法について、概略を以下に説明する。なお、上記発熱抵抗体4において、導電成分の黒鉛は球状、鱗片

形状及びウイスカー形状のいずれかを用いればよい。

【0030】黒鉛自体の導電機構は、黒鉛結晶面内の電子伝導で知られるが、これは黒鉛の結晶形態に非常に相関がある。即ち、一般的な球状、鱗片形状黒鉛は、欠陥の無い特定の面指数の炭素六角環網平面のみで構成されている場合は皆無であり、このことが電荷の移動を妨げていると考えられている。しかしながら、気相成長法による黒鉛ウイスカーは炭素六角環網平面が同心的に積み重なって形成されており、電荷の移動が障害を受けない。

【0031】また、一般的な導体である金属粒子の場合は、隣接する金属粒子相互の接触抵抗が発熱抵抗体の比抵抗を支配するが、黒鉛の場合は、隣接する黒鉛粒子間での電子のジャンプのし易さ、いわゆるトンネル効果が発熱抵抗体の比抵抗を支配すると考えられる。このトンネル効果は、隣接する黒鉛粒子間距離と密接な関係がある。即ち、画一的な形状を有するため凝集しにくい球状黒鉛や、鱗片形状黒鉛では、隣接黒鉛粒子間の距離が比較的大きく、トンネル効果が阻害されるため、発熱抵抗体の比抵抗が増加する。一方、ウイスカー状黒鉛はアスペクト比が大きくなるほどウイスカーが凝集しやすく、このことがトンネル効果を助長しているのである。また、成形手段の制約から高アスペクト比を有するウイスカー形状黒鉛が使用できない場合でも、黒鉛化ケッチェンブラックのような形状不定黒鉛を画一的な形状の黒鉛粒子間に配することでトンネル効果を効果的に発現可能である。

【0032】従って、前述の形状を適度に組み合わせることにより、さらに、後述の黒鉛添加量と黒鉛形状との組み合わせにより、目的に応じた任意の室温抵抗を設定可能である。

【0033】黒鉛粉体のサイズに関しては特に制約は無いが、球状黒鉛は直径1～20ミクロン、鱗片形状黒鉛は、長軸が4～20ミクロン、ウイスカー形状黒鉛は、直径0.1～10ミクロンかつアスペクト比1～30であるとワニス状ポリイミドと混合した際、均一に混合し易く望ましい。

【0034】黒鉛のBET比表面積値に関しても特に制約は無いが、BET比表面積値は低いほど平衡吸着水分量が少なくなるため、前処理としての乾燥工程が省略できるというメリットがある。ワニス状ポリイミドとの混合性に関しては、BET比表面積値が $10\text{m}^2/\text{g}$ 以下であると少ない溶媒量で均一に混合し易く好ましい。また、第二の問題点に対し、本発明では、発熱抵抗体4に用いる黒鉛として、黒鉛化度が35～94%である成分と94%以上の黒鉛化度を有する成分とを体積比が0:100～80:20の範囲で混合してある。

【0035】前述のように黒鉛の抵抗の温度係数は、黒鉛化温度として約2800～2900℃を境に、負から正に逆転する、すなわち半導体性から金属性に変化する

特徴を有する。

【0036】2900℃における黒鉛化度は前記Mering-Maier式によると約94%であるが、発熱抵抗体4においてMering-Maier式から算出される黒鉛化度が35～94%である成分と94%以上の黒鉛化度を有する成分との体積比が100:0～80:20であると、発熱抵抗体4の室温～300℃での抵抗の温度係数は $-600\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 以下となる。このとき通電初期の面状発熱体1の温度分布は、NTCR性が大きいことにより、昇温時の温度の波打ち幅が40℃以上大きくなるため悪くなる。

【0037】一方、上記黒鉛化度が35～94%である成分と94%以上の黒鉛化度を有する成分との体積比が0:100～80:20である場合には、発熱抵抗体4の室温～300℃での抵抗の温度係数は $-600\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 以上となり、NTCR性を示しても温度の波打ち幅が小さいため上記のような不具合が無く、通電初期の面状発熱体1の温度分布における温度ばらつきを小さくすることができるのである。

【0038】さらに好ましくは、上記体積比において黒鉛化度が86～94%である成分と94%以上の黒鉛化度を有する成分の体積比が0:100～5:95である場合に、発熱抵抗体4の抵抗温度係数が $1000\text{ppm}/^\circ\text{C}$ (25～300℃)以上となる。このとき、面状発熱体1の昇温速度は良好であり、急速昇温が要求される分野において有用である。

【0039】なお、面状発熱体1から上記体積比を求める方法を以下に示す。

【0040】面状発熱体1において発熱抵抗体4の任意部を薄く切り出し、透過型電子顕微鏡(以下、TEM)用サンプルを作製する。該TEM用サンプル中において隣接する100個の黒鉛成分に対し収束電子回折像を求め、該回折像よりグラファイトのミラー指数表示における(002)面の面間距離 $d_{002}(\text{nm})$ を求め、前記Mering-Maier式から黒鉛化度を算出する。さらに、上記TEM用サンプルの観察面において、該黒鉛成分1個1個が占有する面積を黒鉛化度と対応させて測定する。以上の方法より求まる黒鉛化度94%以上の成分と、35～94%の成分の面積比を体積比とする。

【0041】第三の問題点に関して、本発明では、絶縁層3や発熱抵抗体4を成すポリイミドとして、60℃、湿度95%の高温高湿下における吸水量が4%以下であるポリイミドを用いる。

【0042】絶縁層3や発熱抵抗体4の絶縁マトリクス材として使用するポリイミドは一般的に吸湿性を有するが、60℃、湿度95%の高温高湿下におけるポリイミドの吸水量が4%以上であると、高温高湿環境下での、面状発熱体1における絶縁層3の剥離が生じる確率が高くなる。これに対し本発明のように、4%以下の場合には

このような不具合が生じない。

【0043】第四の問題点に関しては、本発明の面状発熱体1における電極部5をなす導電性ペーストとして、60℃、湿度95%の高温高湿下における吸湿量が4%以下であるポリイミドと、黒鉛化度が35%以上である球状、鱗片状およびウイスカー形状を有する黒鉛とを体積比率が40:60~80:20の範囲で混合した導電性ペーストを用いる。

【0044】この際の導電成分である黒鉛材料と絶縁成分であるポリイミドの固形分の体積比率が0:100~40:60であると、ペーストの比抵抗が高くなり電極部5の塗布厚みを極めて大きくする必要がある。また、該体積比率が100:0~80:20であると電極部5の膜強度が皆無であり、電極部を安定に形成できない。

【0045】一方、本発明のように上記体積比率を40:60~80:20とした場合は、比抵抗および膜強度が良好であり、安定な電極部5を形成可能である。

【0046】かくして本発明の面状発熱体1によれば、抵抗発熱体4において導電成分の黒鉛材料の耐酸化性を向上させ、絶縁層3や抵抗発熱体4の絶縁マトリクスであるポリイミドの高温高湿下における吸水量上限を明確にし、高耐久性を有する導電性ペースト材を電極部5に使用した結果、発熱体の耐久性が著しく向上した。

【0047】さらに、発熱抵抗体4における抵抗の温度係数を最適化させた結果、通電初期の温度分布が改善され、さらには、急速昇温可能な発熱体を得られた。

【0048】なお、本発明の面状発熱体の用途としては、食品関係の加熱成形用面状発熱体、プラスチックの加熱成型用面状発熱体、電子写真装置の粉末定着用面状発熱体、融雪用面状発熱体、温風用ヒータ、その他利用され得るあらゆる分野に対応する。

【0049】

【実施例】本発明を実施例にて更に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

【0050】図1~3に示すさまざまな形状の面状発熱体1を作成した。金属基板2は、絶縁層を形成するポリイミド樹脂の分解反応に対し不活性である、熱伝導率が良好であるといった点からAlを用いた。ただし、その他の金属基板材料(Cu、Fe、SUS材等)であっても、基板表面を無機コーティング材(例えばシランカップリング材、シリカゾル等)により被覆すれば、ポリイミドとの反応性が十分回避されるため、選択可能である(表1試料17~18)。なお、基板形状は目的に応じ、棒状、円筒形状、板状、その他任意の形状を選択すれば良く、形状に関する制約は無い。

【0051】該基板2の表面上に、ワニス状ポリイミド樹脂を塗布し、焼き付け絶縁層3を設けた。ポリイミド樹脂は塗布性の点からワニス状が好ましく、これをノルマルメチルピロリドン(NMP)等の溶剤で任意の粘度に調整後、スプレー法、ディッピング法、刷毛塗り、ス

クリーン印刷法等の公知の手法で塗布すると良い。

【0052】次に、該絶縁層3上に、黒鉛から成る導電成分と上記ワニス状ポリイミド樹脂から成る絶縁成分を表1記載の比率で混合した導電ペーストをディッピング法にて、焼き付け膜厚が50ミクロンとなるように塗布し、その後焼き付け固定し発熱抵抗体4を形成した。ペースト塗布方法には、他にスプレー法、刷毛塗り、スクリーン印刷法等の公知のいずれの手法を用いても良い。該発熱抵抗体4に関しては、図3に示す様に円筒状の金属基板2の内面に発熱抵抗体4がある場合を除いて、使用環境によっては人体の接触等による感電の恐れがある場合、発熱抵抗体4の表面にポリイミドによる絶縁保護層を設けても良い。

【0053】最終的に、前記発熱抵抗体4における電極部5に、図1~2に示すワイヤー形状電極金具6、図3に示す様な円柱形状の電極金具6を取り付けた。取り付け方法は、抵抗発熱体4において電極部5を形成する部位に表1記載の比率で混合した導電ペーストを塗布し、電極金具6の取り付け端部を該導電ペースト内に埋設保持しながら焼き付け固定した。

【0054】なお、電極金具6はポリイミドに対し不活性な金属であるAlを用いた。また、電極金具6の形状には制約はなく、目的に応じた任意の形状で良い。

【0055】かくして得られた面状発熱体を、基板形状面状発熱体(S)、棒形状面状発熱体(R)、パイプ形状面状発熱体(P)とし、表1に結果を示した。

【0056】表1において、黒鉛化度はX線回折法を用いて前記Mering-Maier式より算出した。

【0057】また、ポリイミド吸水量は60℃、湿度95%環境下における飽和吸水量を測定した。

【0058】昇温時の温度ばらつきに関しては、直流電圧を印加して20秒後の面状発熱体内における温度の最大値と最小値の差を赤外線計測装置を用いて測定した。ただし、面状発熱体において両電極部に隣接した抵抗調整部(単位長さ当たりの抵抗を発熱抵抗体部より15%向上)を除いている。

【0059】表面抵抗は、膜厚50ミクロンの抵抗発熱体においてシート抵抗を算出している。

【0060】抵抗変化率は、室温における初期抵抗を測定し、直流電圧を印加し280℃に9秒加熱し、90秒空冷させる冷熱サイクルを10000サイクル実施した後の抵抗変化率(初期抵抗を基準とした抵抗増加率)を算出した。なお、表1において全試料は昇温評価及び耐久評価前に60℃、湿度95%環境下において100時間エージングされている。

【0061】また、表2には、発熱抵抗体における黒鉛成分の黒鉛化度を一種類に固定した場合の製造歩留まりを示した。

【0062】表1の結果から明らかな通り、本発明の面状発熱体においては、いずれも昇温時の温度ばらつきが

24℃以下と優れた温度分布を有しており、さらに60℃、湿度95%環境下において100時間エージング後であっても、280℃、10000サイクルの冷熱サイクルに対し、抵抗変化率が1%以下と優れた耐久性を示した。

【0063】さらに、以下に前述の問題点に関し、本結果と照らし合わせ詳述する。

【0064】前記第一の問題点に関しては、表2から明らかに、黒鉛成分の黒鉛化度を35%以上にする
10 ことにより、不定形炭素の炭酸ガス化による発熱抵抗体のクラックやピンホールが出現していない。このことより、ポリイミドの焼き付け温度である200℃～300℃において、大気中酸素により酸化されないための黒鉛成分の黒鉛化度は35%以上である必要がある。

【0065】前記第二の問題点に関しては、温度分布を改善するための黒鉛成分の組成が表1の試料1～5から明らかである。試料1～2については、発熱抵抗体における該黒鉛組成が、黒鉛化度35～94%の成分と黒鉛化度94%以上の成分の体積比において100:0～80:20の範囲にあり、このためNTCR特性が-65
20 0ppm/℃以下と負の方向に大きく、昇温時の温度ばらつきが40℃以上と極めて大きい。

【0066】一方、試料3～5については、前記黒鉛組成が前記体積比において0:100～80:20の範囲にあり、抵抗の温度係数(TCR)が-600ppm/℃以上であり、このため昇温時の温度ばらつきが20℃以下と小さい。

【0067】さらに、試料5～9においては前記黒鉛組成が、黒鉛化度86～94%の成分と94%以上の黒鉛化度の成分の体積比において0:100～5:95の範
30

囲にあり、このためTCRが1000ppm/℃以上であった。このことにより、面状発熱体の昇温速度が速く、直流電圧印加から20秒経過後には、ほぼ温度が飽和しており、温度ばらつきが13℃以下と非常に平坦になっていた。

【0068】前記第三の問題点に関して、ポリイミドの吸水量と面状発熱体の性能に関する相関関係が試料10～12から明らかである。前述のように、試料は昇温評価及び耐久評価前に60℃、湿度95%環境下において100時間エージングされているが、ポリイミドの飽和吸水量が前記環境下において4%以上であると、通電耐久評価時にポリイミド中の水分が一気に気化し、発熱抵抗体表面に無数の泡状の膨張を生じ、スパークした。特に、試料12においては1回の通電において前記現象がみられた。

【0069】前記第四の問題点に関して、黒鉛を使用した導電ペーストの組成が試料13～16から明らかである。導電成分である黒鉛材料と絶縁成分であるポリイミドの固形分の体積比率が0:100～40:60の範囲にある試料13は、ペーストの比抵抗が高くなり、通電時に電極部が抵抗発熱する不具合を生じた。また、該体積比率が100:0～80:20の範囲にある試料16は電極部の膜強度が皆無であり、電極部の焼き付け後、接触により電極金具がとれてしまう不具合を生じた。

【0070】一方、該体積比率が40:60～80:20の範囲にある試料14～15では、比抵抗および膜強度が良好であり、安定な電極部を形成した。

【0071】

【表1】

試料 No	ヒート 形状	基材 金属	発熱抵抗体		電圧印加条件		昇温時間 *6:℃	抵抗変化 *7:Ω/□	抵抗率 *8:%	TCR ppm/℃
			発熱抵抗体 組成	発熱抵抗体 形状	電圧印加 条件	電圧印加 条件				
※1	S	Al	W/P=94/35	W/P=18/85	40	2.5	60	90	3.7	-780
※2	S	Al	W/P=94/35	W/P=18/85	40	2.5	40	85	1.9	-650
3	S	Al	W/P=94/35	W/P=20/80	40	2.5	20	38	0.8	-580
4	S	Al	W/P=94/35	W/P=50/50	40	2.5	15	35	0.6	-230
5	R	Al	P=94	P=100	40	2.5	13	33	0.6	1700
6	P	Al	W/K=94/85	W/K=55/5	40	2.5	12	10	0.5	1000
7	P	Al	W/K=94/85	W/K=55/5	40	2.5	11	3.5	0.3	1900
8	S	Al	W=98	W=100	40	2.5	9	4	0.4	2000
9	S	Al	W/K=94/85	W/K=55/5	40	2.5	8	4	0.4	2000
10	S	Al	P/S=98/60	P/S=80/20	40	4.5	12	35	0.9	500
※11	S	Al	P/S=98/60	P/S=80/20	40	4.5	15	33	☆	510
※12	S	Al	P/S=98/60	P/S=80/20	40	12	☆	☆	☆	☆
※13	S	Al	P/S=98/60	P/S=80/20	40	2.5	☆	☆	☆	☆
14	S	Al	P/S=98/60	P/S=80/20	40	2.5	16	34	0.6	510
15	S	Al	P/S=98/60	P/S=80/20	40	2.5	12	33	0.8	515
※16	S	Al	P/S=98/60	P/S=80/20	40	2.5	☆	☆	☆	☆
17	R	Cu	W/P=94/35	W/P=50/50	50	1.5	8	33	0.6	-240
18	R	Fe	W/P=94/35	W/P=50/50	50	1.5	24	35	0.9	-280

表中、※印の試料は本発明の範囲外のものである。☆印は測定不能であることをあらわす。

*1: 炭素材料形状は(S)板状、(W)ワイヤカー状、(P)線状、(K)ケッチェンブランクを示す。*2: 抵抗変化はMering-Maire式より算出。

*3: 炭素材料含有率は炭素材料を100としたときの各形状の含有率を示す。*4: ポリイミド含有率は炭素材料中の炭素含有率を示す。

*5: ポリイミド吸水量は60℃、湿度95%環境下での飽和吸水率を示す。

*6: 温度ばらつきは電圧印加20秒後の面状発熱体内における温度の最大値と最小値の差を示す。ただし、電極に隣接した抵抗調整部は除く。

*7: 表面抵抗は厚さ50ミクロン時のシート抵抗を示す。

*8: 抵抗変化率は直流電圧印加後280℃に9秒加熱し、90秒空冷させる冷熱サイクルを10000サイクル実施した後の初期抵抗に対する変化率を示す。

【0072】

【表2】

発熱抵抗体 黒鉛化度(%)	面状発熱体 歩留まり*1:%	欠陥要因
15	0	発熱抵抗体表面クラック
33	54	発熱抵抗体ピンホール
35	100	—
37	100	—
50	100	—
94	100	—

*1: 30個作製時の良品歩留まりを表す。

【0073】

【発明の効果】以上の通り、本発明の面状発熱体によれば、抵抗発熱体において導電成分である黒鉛材料の黒鉛化度を35%以上にしたことで黒鉛自体の耐酸化性を向上させ、さらに、黒鉛組成において黒鉛化度35~94%の成分と黒鉛化度94%以上の成分の体積比を0:100~80:20とすることにより、TCRを-600ppm/℃以上に設定可能とし、電圧印加初期の面状発熱体の温度ばらつきを24℃以下に抑制することができ

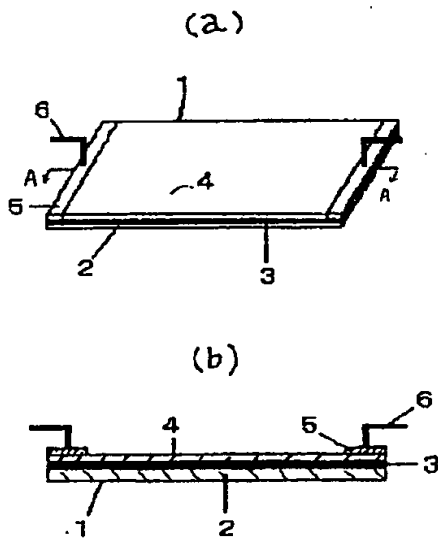
る。

【0074】また、絶縁層や抵抗発熱体の絶縁マトリクスであるポリイミドについて、60℃、湿度95%の高温高湿下における飽和吸水量上限を4%とし、さらに、前記黒鉛材料と該ポリイミドから作製した導電性ベース材を電極部に使用した結果、発熱体の耐久性が著しく向上し、室温からポリイミドの法的な使用温度上限の250℃までの温度範囲に対し高い性能を安定に維持し、十分な耐久性を有する長期信頼性の面状発熱体が提供できた。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)は本発明の実施形態に係る基板形状の面状発熱体の斜視図、(b)は(a)のA-A線断面図である。

【図1】



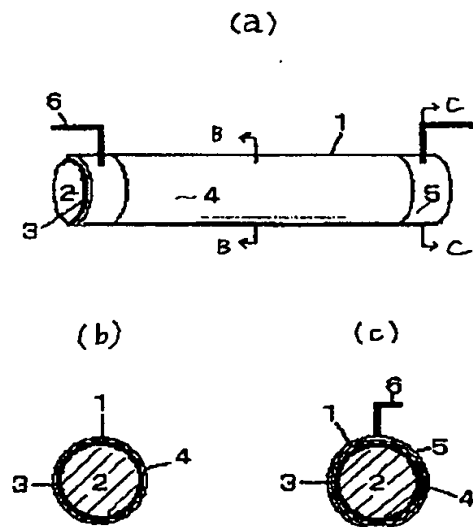
【図2】(a)は本発明の実施形態に係る棒形状の面状発熱体の斜視図、(b)は同図(a)のB-B線断面図、(c)は同図(a)のC-C線断面図である。

【図3】(a)は本発明実施例に係る円筒形状の面状発熱体の斜視図、(b)は同図(a)のD-D線断面図、(c)は同図(a)のE-E線断面図である。

【符号の説明】

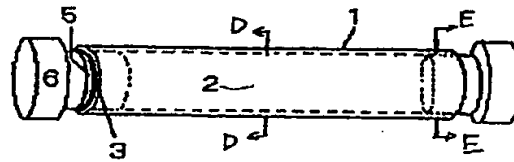
- | | |
|---|-------|
| 1 | 面状発熱体 |
| 2 | 金属基体 |
| 3 | 絶縁層 |
| 4 | 発熱抵抗体 |
| 5 | 電極部 |
| 6 | 電極金具 |

【図2】

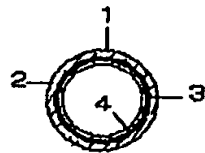


【図3】

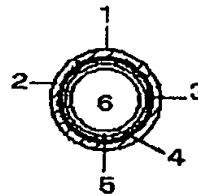
(a)



(b)



(c)



フロントページの続き

Fターム(参考) 3K034 AA05 AA16 AA19 AA34 BA08
 BA15 BA18 BB02 BB12 BB14
 BC03 BC12 BC14 CA04 CA14
 CA32 HA01 HA07 HA08 HA10
 3K092 PP18 QA01 QA02 QA05 QB15
 QB31 QC03 QC25 QC49 RA06
 RD16 RD28 RD33 RD42 RF03
 RF09 RF17 RF22 VV09 VV22
 VV33 VV34